

Bulk Crystal Growth of Al₂O₃-based Ternary Eutectics by the New Modified-Pulling-Down Method for the High Temperature Structural Materials(新規改良型引き下げ法による高温構造材料用Al₂O₃基三元系共晶体バルク結晶の作製)

著者	李 宗?
号	2009
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/10097/10816

	Lee Jong Ho
氏 名	李 宗 浩
授 与 学 位	博 士 (工学)
学位授与年月日	平成14年2月13日
学位授与根拠法則	学位規則第4条第2項
最 終 学 位	平成 8 年 8 月 26 日
	韓国全南大学(Chonnam Natl. University)大学院無機材料工学科 博士課程修了
学 位 論 文 題 目	Bulk Crystal Growth of Al_2O_3 -based Ternary Eutectics by the New Modified-Pulling-Down Method for the High Temperature Structural Materials (新規改良型引き下げ法による高温構造材料用 Al_2O_3 基三元系共晶 体バルク結晶の作製)
指 導 教 官	東北大学教授 花田 修治
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 花田修治 東北大学教授 後藤 孝 東北大学教授 川崎 亮 東北大学教授 福田承生

論 文 内 容 要 旨

【背景及び目的】 現在、全地球的にエネルギー問題、地球温暖化等の地球環境問題が高まる中、省エネルギーに関する技術開発が急務となっている。特に火力発電やジェットエンジン等の分野で幅広く使用されているガスタービンでは部材の高温物性のため、冷却運転を強いられている。そのエネルギー効率の革新的向上にはガスタービンの無冷却運転の実現が最も有効な手法であるが、それには1200℃以上の高温域において十分な強度を持つ信頼性の高い材料の開発が必須である。様々な材料に対して検討が行われた結果、1997年和久らが一方向凝固させた Al_2O_3 基酸化物共晶体が1500℃までの高温下で機械的および化学的に安定であり、実用化に最も有望な候補材料とNature誌に発表した。

一般に共晶体はその組成によって固有の微細組織を示す。特に $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 共晶体は三次元的に絡み合った独特の形状 (Chinese Script pattern) の微細組織をしており、1500℃の高温まで機械的強度の劣化が少ないことが知られている。共晶体の機械的強度はその微細組織のサイズと次

のような関係がある。

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 σ は降伏応力、 σ_0 は摩擦応力で、 k はHall-Petch係数、 d は微細組織のラメラサイズである。一方、共晶体結晶の微細組織のサイズは次の関係式のように結晶作製速度との相関関係が見受けられるので、高強度の実現には高速での結晶作製技術の確立が重要となる。

$$\lambda = kv^{-1/2} \quad (\text{式 2})$$

ここで、 λ は微細組織の大きさ、 v は結晶成長速度、 k は比例定数である。

これまで報告されている共晶体は絶対強度が不十分であったため、本研究では Al_2O_3 をbaseとした酸化物共晶体材料を対象とし、共晶組織の微細化による高温強度向上を試みると共に高温での機械的・化学的安定性のよい新たな共晶組成を探索し、さらに新しいバルク結晶作製に関する検討を行った。

【実験】 本研究では従来の主な共晶体作成方法のBridgman法に比べて格段に早い速度での結晶成長が可能なmicro-pulling-down(μ -PD)法で径0.3~2mm、長さ500mmの Al_2O_3 基 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 ZrO_2 系二元系の共晶体ファイバーを作製し、その共晶組織の微細化を通して強度改善を試みた。出発原料としては純度4N以上の高純度原料を用い、高周波加熱方式の育成炉でIr製の坩堝を使用しAr雰囲気中で0.1~15mm/minの速度でファイバー結晶を作製した。作製したファイバー結晶に対してSEMで微細組織の変化を観察し、Vickers微小硬度及び引っ張り強度等の機械的特性の評価を行った。高温安定性を評価するため、1500℃で長時間熱処理した微細組織を観察し、引っ張り強度の評価も1500℃の高温まで測定した。

その結果を基にし、さらにバルク結晶作製を目指して、 μ -PDに改良を加えたnew modified-pulling-down法を設計し、直径3mmのロッド状および幅10mm厚さ1mmの板状の形状を持つバルク結晶作製も試みた。バルク結晶の作製は改良したIr坩堝を使用し、Ar雰囲気中で0.1~3mmの成長速度で行った。作製したバルク結晶に対しては微細組織を観察し、ファイバー結晶の微細組織との比較検討を行った。

【結果及び考察】 その結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の二元系の場合、3次元ネットワークを組む均質な共晶組織が得られ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の場合 Bridgman 法で作製した結晶に比べて微細組織は約 20 分の 1 に細くなり、強度は 10 倍以上向上され、室温で約 900MPa、1500℃で約 550MPa 前後の引っ張り強度を記録した。Vickers 微小硬度計による硬度は約 16.4GPa を示した。高温での熱的安定性を調べた結果、1500℃で長時間熱処理でも微細組織の変化がなく、優れた安定性が認められた。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶体は同組成のセラミックスでの優れた機械的特性のため注目されている。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の二元系共晶体ファイバーの共晶組織は ZrO_2 の安定化剤として添加した Y_2O_3 の添加量と結晶成長速度に依存して eutectic rod structure から lamellar, complex regular, cellular-lamellar structure へ極端に変化した。Vickers 硬度は約 20GPa の高い値を示した。室温での引っ張り強度は 3mol% Y_2O_3 を添加した組成のファイバーで 1560MPa と高い強度が得られたが、Cellular 状の共晶組織であったため、1500℃での高温強度は 560MPa と十分な値が得られなかった。

そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ の Chinese Script pattern と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ の細かい組織を併せ持つ新共晶組成を探索するため Al_2O_3 19mol%, Y_2O_3 16mol%, ZrO_2 19mol% の組成を持つ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 三元系の共晶組成を選択し、径 0.3~2mm、長さ 500mm の共晶体ファイバーを作製した。作製したファイバーの評価を行った結果、均質で 200nm 程度の細かい 3 次元ネットワークを組む Chinese Script pattern の共晶組織がえられた。この三元系共晶組成の微細組織は sapphire matrix の中に YAG 相が均質に析出し、YAG 相と sapphire matrix の界面に nanometer scale の細かい ZrO_2 相が析出分布していた。Vickers 硬度は約 17.4GPa を記録し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ との間の値をしめした。室温での引っ張り強度で 1730MPa、1200℃においても 970MPa の高い強度が得られた。1200℃において 1000MPa 近いの高い強度はいままで世界中で報告されたことのない最高の記録である。

その結果を基とし、さらに実用化へ近づけるために同じ組成および組織を持つロッドや板状等のバルク結晶の作製を目指し、micro-pulling-down 法に改良を加えた New modified-pulling-down 法にてロッド及び板状の形状を持つバルク結晶の作製を試みた。New modified-pulling-down 法の固液界面での温度勾配は約 100℃/mm と 1-3℃/mm の Bridgman 法に比べて格段に大きいため、100 倍程度速

い速度での結晶成長が可能である。本研究において、面内の温度分布を均質にし、作製方向の温度分布を急峻にすることにより、200mm/hの作製速度で直径約3mm、長さ約200mmのロッド状のバルク結晶を作製する技術を確認した。さらに板状の結晶としては幅10mm、厚さ1mm、長さ140mmのバルク結晶作製技術も確認した。

作製したバルク結晶の微細組織はロッド状と板状共に端部と中央部においても差異はなく全体的に均質であり、ファイバー結晶のそれと同等である。

【まとめ】以上のように、本研究では共晶組織の制御及び微細化により従来の共晶体成長法に比べ格段に強度を向上する技術を確認した。なお、新たな共晶組成を探索し、今まで報告されたことの無い世界最高強度をもつ共晶体作製に成功した。さらに、バルク状の共晶体作製のため新しい結晶作製法を設計し、ロッド状及び板状の形状を持つバルク結晶作製技術を確認した。本研究で開発したバルク結晶作成法は共晶体結晶作製のみならず、他の単結晶作製にも使用できるものである。今回の研究で得られた結果は高温構造材料開発研究において、これまでに行われていない新しい研究成果であり、実際の応用にも一層近づけるものである。

審査結果の要旨

エネルギー問題、地球環境問題の解決に向けて、ガスタービンやジェットエンジン用高温部材の耐熱性向上が求められているが、現在広く使用されているニッケル基超合金の耐熱温度はすでに限界に近づきつつあり、これを代替する超耐熱材料の開発が急務となっている。

本論文は、新たに開発した改良型引き下げ法によって Al_2O_3 基三元系酸化物共晶体を作製し、組織と高温強度特性を評価することにより、この共晶体が新しいタイプの超高温材料として大きな可能性をもつことを示したもので、全編4章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、マイクロ引き下げ法により一方向凝固させた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 二元共晶体、および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶体ファイバーの微細組織と機械的性質の関係を明らかにしている。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶体では、 Al_2O_3 マトリックスと YAG 相の界面にナノメートルサイズの径をもつ ZrO_2 相が晶出して三次元に複雑に絡み合った独特の形状 (Chinese Script Pattern) をもつ微細組織が成長方向に伸長することを示した。このマイクロ引き下げ法では、結晶成長速度を Bridgman 法より2桁以上高くすることが可能である。微細組織を構成するラメラの間隔は結晶成長速度のマイナス2分の1乗に比例して変化することから、結晶成長速度を上昇させて組織を微細化させた共晶体では、室温において 1730MPa、1200℃において 970MPa という画期的な高強度を示すことを引張り試験で見出した。この高強度化の原因を、結晶成長速度の上昇にともなうラメラ間隔の減少から説明している。

第3章では、Bridgman 法より2桁高い結晶成長速度を維持した新規改良型引き下げ法を開発し、固液界面の温度勾配および面内の温度分布を制御することにより、構造材料として実用化するために必要とされる、ロッド状や板状のバルク共晶体を作製した結果について述べている。

第4章は結論である。

以上要するに本論文は、 Al_2O_3 基三元系酸化物共晶体の微細組織を制御することにより、極めて高い高温強度が達成されることを明らかにしたもので、材料加工プロセス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。